

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142101

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl. H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 2001-335652

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 31.10.2001

(72)Inventor : NUMATA TATSUJI
NOGUCHI TAKEHIRO

(54) POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having excellent charging characteristic particularly in capacity conservation at high temperature and excellent charge/discharge cycle characteristic especially of high voltage with high energy density.

SOLUTION: The secondary battery wherein Li containing oxide is used in a positive electrode uses nitride such as TiN and ZrN or oxide such as MoO₃, TiO, Ti₂O₃, NbO and RuO₂ as an electric conductive agent in a positive electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-142101

(P2003-142101A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003. 5. 16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-335652 (P2001-335652)

(22) 出願日 平成13年10月31日 (2001. 10. 31)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 沼田 達治

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(72) 発明者 野口 健宏

東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株式会社社内

(74) 代理人 100110928

弁理士 速水 進治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用正極およびそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、電池特性、特に高温における容量保存特性ならびに充放電サイクル特性に優れた二次電池、とりわけエネルギー密度の高い高電圧の二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】正極にLi含有酸化物を用いた二次電池において、正極電極中にTiN、ZrNなどの窒化物あるいは、MoO₃、TiO₂、Ti₂O₃、NbO、RuO₂などの酸化物を導電剤として用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極活物質と、導電剤を含む二次電池用正極において、前記導電剤が、Ti、Zr、Mo、NbまたはRuを含有する化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項2】 請求項1に記載の二次電池用正極において、前記導電剤は、TiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項3】 請求項1または2に記載の二次電池用正極において、前記導電剤は、TiまたはTi含有化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載の二次電池用正極において、前記導電剤は、TiN、TiOおよびTi₂O₃からなる群から選択される一または二以上の化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項5】 請求項1乃至4いずれかに記載の二次電池用正極において、前記化合物は、酸化物であることを特徴とする二次電池用正極。

【請求項6】 請求項1乃至4いずれかに記載の二次電池用正極において、前記化合物は、窒化物であることを特徴とする二次電池用正極。

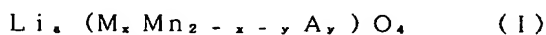
【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載の二次電池用正極において、前記正極活物質は、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有することを特徴とする二次電池用正極。

【請求項8】 請求項1乃至7いずれかに記載の二次電池用正極において、前記正極活物質は、リチウム含有複合酸化物を含むことを特徴とする二次電池用正極。

【請求項9】 請求項8に記載の二次電池用正極において、前記リチウム含有複合酸化物は、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物であることを特徴とする二次電池用正極。

【請求項10】 請求項9に記載の二次電池用正極において、前記リチウム含有複合酸化物は、下記一般式

(1)



(式中、 $0 < x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種である。)で表される化合物であることを特徴とする二次電池用正極。

【請求項11】 正極、負極および電解液を備え、前記正極が、請求項1乃至10いずれかに記載の二次電池用正極であることを特徴とする二次電池。

【請求項12】 請求項11に記載の二次電池において、前記電解液がLiPF₆を支持塩として含有することを特徴とする二次電池。

【請求項13】 請求項11または12に記載の二次電

池において、リチウム基準電位に対する平均放電電圧が4.5V以上であることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な二次電池用正極およびそれを用いた二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】リチウム金属やリチウム化合物を負極として用いる非水電解液二次電池において、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いると、4Vを超える起電力が得られことから精力的に研究が行われている。このコバルト酸リチウムは電位平坦性、容量、放電電位、サイクル特性などトータルな性能で良好な特性を示すため、今日のリチウムイオン二次電池の正極活物質として広く用いられている。しかしながら、コバルトは可採埋蔵量が少なく高価な材料である。またコバルト酸リチウムは層状岩塩構造(α -NaFeO₂構造)を有しているため、充電時のリチウム離脱により、電気陰性度の大きな酸素層が隣接することになる。そのため、実使用時にはリチウムの引き抜き量を制限する必要がある。過充電状態などリチウムの引き抜き量が多すぎる場合、酸素層間の静電反発力のため構造変化を起し発熱するため、電池の安全性に重大な問題を有しており、代替材料が求められている。

【0003】コバルト酸リチウム以外の4V級非水電解液二次電池の正極活物質としてはニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウムなどが考えられている。しかしながら、ニッケル酸リチウムはコバルト酸リチウム以上の容量を有しているものの、結晶構造はコバルト酸リチウムと同じ層状岩塩構造で、充電時のNi⁴⁺の不安定性に起因し、コバルト酸リチウムよりも酸素脱離温度が低く安全性確保が課題となる。

【0004】一方、スピネル型マンガン酸リチウムは、安価なマンガンを原料としていること、安定なスピネル型結晶であり、過充電時にのみ使用される余分なリチウムをほとんど含んでいないためコバルト酸リチウムと比較し高い安全性を示すことから、非常に期待される材料であり一部実用化されている。しかしながらスピネル型マンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムと較べると低い容量に留まっており、小型・軽量で高容量、という高エネルギー密度が要求される携帯機器向け電源では、その利点を活かしていない。

【0005】つまり、価格および安全面で課題を抱えつつも、高エネルギー密度を優先させる高付加価値の用途向けでは、コバルト酸リチウムの採用が一般的である。

【0006】ところが、近年、携帯機器の高性能化に伴い、駆動電源である電池に対する特性向上の要求、特にエネルギー密度の増大要求が大きくなってきた。換言すると、より高容量の正極活物質・負極活物質または、よ

り高電位の正極活物質が求められるようになってきている。ここで、脚光を浴び始めた材料として、金属リチウム対極で4.5V以上に明確なプラトーを有する5V級正極がある。

【0007】このような5V級の正極活物質にはスピネル型マンガン酸リチウムのマンガンのサイトを占有するNi、Co、Fe、Cu、Crなどの酸化還元を利用するものがある。例えば、特開平9-147867号公報には $Li_{x+y}M_zMn_{2-y-z}O_4$ (M=Ni, Cr) が4.5V以上に容量を有することが開示されている。また特開2000-067860号公報には、FeならびにCo系の5V級正極材料が開示されている。また、同様の高電位正極材料に関しては、特開2000-223158号公報において窒化物負極の組み合わせが、特開2000-156229号公報においてTi酸化物負極との組み合わせが、それぞれ開示されている。さらには、特開7-192768号公報において逆スピネル構造の高電位正極材料が開示されている他、最近ではオリビン型の高電位材料の報告もなされている。

【0008】特に $LiNi_{1-x}Mn_{2-x}O_4$ をベースとする5V級正極材料は、金属Li対極で4.7V付近に大きなプラトーを示し、充放電容量も120mAh/g以上が期待出来るため、電池のエネルギー密度増大という観点から有望な材料である。また、高電位という特質に着目して、従来のカーボン材料を主体とした負極よりも高電位の負極材料を用いても、電池電圧が確保可能となるため、負極材料の選定が大幅にフレキシブルになるとともに、直列数が多い組電池として使用する場合、電池個数を減らすことが可能となるため、軽量化・省スペース化・低コスト化にも大きく貢献できると期待される。

【0009】このような高電位正極材料は、Mnサイトの約1/4~1/2という高い割合で他の遷移金属を置換するため、均一な固溶を実現するのは容易ではないが、ゾルゲル法を利用した均一混合(J.ElectroChem.Soc., Vol.143, p.1607, (1996))、共沈法による前駆体合成(特開2001-185145号公報)、遷移金属の硝酸塩を用いる液相合成法(特開2001-185148号公報)などが試みられており、高品質な高電位正極活物質の合成も検討が進んでいる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のように均一な固溶に留意して合成した高電位材料を正極に用いて電池を試作・評価しても、初期の充放電容量については比較的設計通りの値が得られる反面、40~60℃の高温におけるサイクル特性ならびに容量保存特性、自己放電特性は満足できるものではなかった。

【0011】本発明者は、従来の5V級二次電池において高温サイクル特性等が充分な水準に至っていなかった理由について種々の検討を行ったところ、電解液中の支

持塩が解離して生じたアニオンが、正極電極中の導電性付与剤であるカーボン材料中にドーブされ、このことが特性向上の阻害要因となっていることが明らかになった。

【0012】正極活物質として金属Li対極電位で4.5V以上にプラトーを有するLi含有酸化物を正極として用いた場合、電池の充電時には、正極の電位が金属Li対極で4.5V以上となる。このような高電位状態になると、正極電極中に存在する導電性付与剤であるカーボン材料中に、電解液中の支持塩が解離して生じたアニオンがドーブされることがある。このような現象が生じると、保存後の保持容量が減少してしまう。さらに充放電を繰り返した場合、支持塩から生じたアニオンの導電性付与剤中へのドーブ・脱ドーブを繰り返す操作となり、正極電極中のカーボン材料が体積変化を繰り返すことになるため、集電体金属からの活物質の剥離を引き起こし、結果としてサイクル寿命が短くなってしまう。特に支持塩としてLiPF₆を用い40℃~60℃の高温環境下で電池を保存もしくは充放電サイクルさせた場合、上述の現象は顕著となる。すなわち、高温における容量保存特性およびサイクル寿命に著しい劣化を引き起こす。

【0013】こうした現象は従来の4V級のLiイオン二次電池では確認されておらず、かかる現象を抑制することは、5V級Liイオン二次電池において特有の技術的課題である。

【0014】上記技術的課題を解決する方法として、たとえばカーボン材料の代わりにAl粉末を導電性付与剤として用いる技術を適用することが考えられる。支持塩が解離して生じたアニオンのカーボン材料へのドーブは、正極電極中に存在する導電性付与剤であるカーボン材料の層間への挿入という形で行われるため、Al粉末のように層状構造を持たない材料を導電性付与剤として用いることは、一つの解決手段と考えられる。実際、金属Li対極で4.5V以上にプラトーを有するLi含有酸化物を正極として用いた非水電解液二次電池において、適当な粒径を有するAl粉末を導電性付与剤とすることで、高温環境下での容量保存特性は改善する。また、Al粉末に代え、SUS粉末、Mg金属あるいは繊維状炭素などを適用することも考えられる。SUS金属、Mg金属などは層状構造ではないこと、繊維状炭素は塊状あるいは鱗片状グラファイトと比較しエッジ面の状態が異なることから、Al粉末と同様に支持塩が解離して生じたアニオンのドーブを回避出来る可能性が考えられる。

【0015】ところが上記材料を正極電極中の導電性付与剤として実際に利用することは以下の理由により困難である。

【0016】Al粉末では、酸化による急激な発熱・爆発などの危険性があることや、呼吸吸引による作業者の

健康障害が危惧され、大量に扱うことが予想される実際の生産時には現実的な選択ではない。SUS粉末では電池が重くなってしまうため、エネルギー密度を重視する用途では優位性が薄れてしまう。また、Mg金属では4.5V以上の電位に耐えられなくなるため、5V級の二次電池では使用することが困難である。さらに、繊維状炭素では、支持塩が解離して生じたアニオンのドーブを抑制することが可能な一方、高電位状態での電解液分解を促進する恐れがあるため、形状・添加量・混合状態などに細心の注意を払わなければならない。

【0017】本発明は、上記事情に鑑み、5V級二次電池において、安全性、生産性を良好に維持し、軽量化を図りつつ、高温での容量保存特性およびサイクル特性を改善することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な正極活物質と、導電剤とを含む二次電池用正極において、前記導電剤が、Ti、Zr、Mo、NbまたはRuを含有する化合物を含むことを特徴とする二次電池用正極が提供される。

【0019】ここで、上記化合物は、酸化物または窒化物とすることができる。酸窒化物としてもよい。

【0020】上記導電剤は、TiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物を含む構成とすることができる。

【0021】また、上記導電剤は、TiまたはTi含有化合物を含む構成とすることができる。具体的には、TiN、TiOおよびTi₂O₃からなる群から選択される一または二以上の化合物を含む構成とすることができる。

【0022】本発明における正極活物質は、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するものとする。たとえば、リチウム含有複合酸化物を含む構成とすることができる。リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物等が例示される。ここで、リチウム含有複合酸化物は、下記一般式(1)

【0023】

$$Li_x(M_xMn_{2-x-y}A_y)O_4 \quad (1)$$

【0024】(式中、 $0 < x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 < a < 1.2$ である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種である。)

【0025】で表される化合物とすることができる。

【0026】また本発明によれば、正極、負極および電解液を備え、正極が上記二次電池用正極である二次電池が提供される。この二次電池において、電解液はLiPF₆を支持塩として含有する構成とすることができる。

また、この二次電池において、リチウム基準電位に対する平均放電電圧が4.5V以上で構成とすることができる。

【0027】本発明者らは、①金属Li対極で4.5V以上の高電位状態となっても、支持塩が解離して生じたアニオンをドーブしない ②金属Li対極で4.5V以上の高電位状態となっても溶解しない ③イオン拡散を阻害しない ④電子伝導を補助する ⑤粉塵爆発などの危険が少ない ⑥電解液分解を促進しない の以上6点に留意し種々の材料を鋭意検討した結果、特定の化合物が導電性付与剤として好適であることを見だし本発明に到達した。

【0028】本発明は、上記のように正極に特定の導電剤を用いている。この導電剤は、高電位、高温の状態においても化学的に安定であり、また、支持塩が解離して生じたアニオンが導電剤中にドーブされることが有効に抑制される。このため、高温での容量保存特性およびサイクル特性が顕著に向上した二次電池が実現される。また、これらの導電剤は、安全性、取扱性に優れる上、軽重であるため、電池特性、製造安定性に優れた二次電池が実現される。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる導電剤は、Ti、Zr、Mo、NbまたはRuを含有する化合物を用いることができる。このうち、特に好ましいものとして、以下のものが例示される。

【0030】(i)酸化物または窒化物(酸窒化物を含む)

【0031】(ii)TiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物

【0032】(iii)TiまたはTi含有化合物(たとえばTiN、TiOおよびTi₂O₃からなる群から選択される一または二以上の化合物)

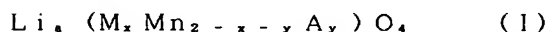
【0033】導電剤として金属を用いた場合、以下の弊害が懸念される。第一に、金属を導電剤とする場合、小粒径の粒子として導入することになるが、この場合、酸化により発熱を起こしやすく、電池性能低下の原因となる。第二に、5V級電池の電極として用いた場合、金属の酸化電位を超え、導電剤が高電圧によって損傷することが懸念される。この点、(i)の酸化物や窒化物は、化学的に安定であり、酸化による発熱や高電圧による損傷が起こりにくい。したがって、5V級電池用の電極材料として好適に用いることができる。また、(ii)に示したTiN、ZrN、MoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbOおよびRuO₂からなる群から選択される一または二以上の化合物や、(iii)に示したTiまたはTi含有化合物は、高温における化学的安定性が特に優れており、5V級電池用の電極材料として好適に用いることができる。

【0034】上記導電剤は正極電極中に均一に分散配置されていることが好ましいが、正極活物質の粒子表面に付着させ、被覆する形態とすることもできる。添加剤の形状は、塊状・球状・板状など特に限定するものではなく、粒径も正極活物質の粒径・正極膜厚・正極の電極密度・バインダー種などにより適宜選択する範囲で構わないが、均一分散の観点から10μm以下の粒径が好ましい。

【0035】本発明は、従来の4V級二次電池や3V級の二次電池においても適用可能であるが、5V級二次電池に適用した場合、より効果的である。本発明は、高電位状態における諸特性を顕著に改善するものだからである。こうした観点から、本発明に用いられる正極活物質は、金属リチウム対極電位で4.5V以上にプラトーを有するものとするのが好ましい。たとえば、リチウム含有複合酸化物が好適に用いられる。

【0036】リチウム含有複合酸化物としては、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物等が例示される。リチウム含有複合酸化物は、たとえば下記一般式(1)で表される化合物とすることができる。

【0037】



【0038】(式中、 $0 < x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y < 2$ 、 $0 < a < 1$ 、2である。Mは、Ni、Co、Fe、CrおよびCuよりなる群から選ばれる少なくとも一種である。Aは、Si、Tiから選ばれる少なくとも一種である。)

【0039】このような化合物を用いることにより、高い起電力を安定的に実現することができる。ここで、Mは少なくともNiを少なくとも含む構成とすれば、サイクル特性等がより向上する。 x はMnの価数が+3.9価以上になるような範囲とすることが好ましい。また、上記化合物において、 $0 < y$ とすれば、Mnがより軽量化な元素に置換され、重量当たりの放電量が增大して高容量化が図られる。

【0040】上記式(1)で表される正極活物質の合成に用いる出発原料としては、Li源として Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 Li_2SO_4 などを、Mn源として MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO 、 H 、 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO})$ などを用いることができる。また、Ni源としては、 NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ などを用いることができる。またMnおよびNiをあらかじめ所定比に調整したMn-Ni複合水酸化物、炭酸塩、酸化物を用いることも出来る。SiまたはTi置換を行う場合は、Si源として SiO_2 、その水和物、 SiO 、Ti源として TiO_2 、 TiCl_4 などを選択することが出来る。以上の中で、Li源として Li_2CO_3 が、Mn源としては MnO_2 または Mn_2O_3 が、Ni源としては NiO または $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が特に好ましいが、所定比のMn-Ni複合

酸化物が入手出来るならば、そのような前駆体を用いる方がより望ましい。

【0041】次に正極活物質の合成方法について説明する。上記の出発原料を適宜選択し、所定の金属組成比となるように秤量・混合する。この際、NiO異相の残留を避けるために各試薬の粒径は10μm以下が好ましい。混合はボールミル、ジェットミル、ピンミルなどを用いて行うが、選択試薬の粒径・硬さなどにより適宜、装置を選択すれば良い。得られた混合粉は600℃～950℃の温度範囲で、空气中または酸素中で焼成する。MnおよびNiあるいは置換系の場合はTiやSiの均一固溶の観点から、高温焼成が望ましいが、酸素欠損が生じると4Vフットが発生したり、サイクル特性が劣化するなどの悪影響があるため、焼成温度は700℃～850℃の範囲が特に好ましい。

【0042】得られたLi含有酸化物の比表面積は3m²/g以下であることが望ましく、更に1m²/g以下が特に好ましい。このようにすれば、バインダーの必要量を低減でき、十分に高いエネルギー密度の電池を得ることができる。

【0043】正極活物質の粒子形状は塊状・球状・板状その他、特に限定されず、粒径・比表面積も正極活物質の粒径・正極膜厚・正極の電極密度・バインダー種などにより適宜選択する範囲で構わないが、エネルギー密度を高く保つために、集電体金属箔を除去した部分の正極電極密度が2.8g/cc以上となるような粒子形状・粒度分布・平均粒径・比表面積・真密度が望ましい。

【0044】得られた正極活物質は、レート特性・低温放電特性・パルス放電特性・エネルギー密度・軽量化・小型化などの電池として重視する特性に応じて適宜選択したバインダー種と前記添加剤を混合し電極とする。バインダーは通常、用いられている樹脂系結着剤で良く、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が用いることが出来る。集電体金属箔としてはAl箔が好ましい。

【0045】本発明で用いられる負極は、Liイオンを挿入・脱離可能なLi金属、Li合金、カーボン材料から選ばれるものが望ましいが、正極活物質の電位が高いため、Liと合金化する金属、金属酸化物あるいはそれらとカーボン材料の複合材料、遷移金属窒化物その他でも何ら構わない。負極材料の選択は、容量・電圧・重量・サイズならびにレート特性・低温放電特性・パルス放電特性などの電池の使用目的に応じて適宜行うことができる。

【0046】負極活物質は、レート特性・低温放電特性・パルス放電特性・エネルギー密度・軽量化・小型化などの電池として重視する特性に応じて適宜選択したバインダー種と混合し電極とする。バインダーは通常、用いられているポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を用いることが出

る場合、反応の均一性確保、スラリー作製の容易さ、安全性等の兼ね合いにより、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の粒径が好ましいので、 $(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{O}_4$ の粒径も $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の目的粒径と同じ $5 \sim 20 \mu\text{m}$ とした。このときの D_{50} 粒径は $12 \mu\text{m}$ であった。

【0054】一方、 Li_2CO_3 は均一反応の確保のためには $5\mu\text{m}$ 以下の粒径が望ましいので、 D_{50} 粒径が $1.4\mu\text{m}$ となるように粉碎を行った。

10 【0055】このように所定の粒径に揃えた Li_2CO_3 および $(\text{Mn}_{0.72}\text{Ni}_{0.28})_3\text{O}_4$ を、 $[\text{Li}]/[\text{Mn}] = 1.0/1.5$ となるように混合した。

【0056】この混合粉を酸素フローの雰囲気下、750℃で焼成した。次いで、得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の粒子中の粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子を空気分級器により除去した。この時、得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の比表面積は $0.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。また、タップ密度は $2.39\text{g}/\text{cc}$ 、真密度は $4.42\text{g}/\text{cc}$ 、 D_{50} 粒径は $13\mu\text{m}$ 、格子定数は 8.175\AA という粉体特性であった。

【0057】 $[\text{LiCoMnO}_4]$ の合成
 【0058】 LiCoMnO_4 の合成は、出発原料として Li_2CO_3 と $(\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{O}_4$ を用いたこと、 $[\text{Li}]/[\text{Mn}] = 1/1$ の混合比で混合したこと、ならびに焼成温度を 800°C としたことを除いて、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と同様の手順で行った。得られた LiCoMnO_4 は、比表面積が $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、タップ密度が 2.45 g/cc 、真密度が 4.47 g/cc 、格子定数が 8.042 オングストロームという粉体特性であった。

【0059】 $[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4]$ の合成]

【0060】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の合成には、出発原料として Li_2CO_3 、 NiO 、 MnO_2 、 TiO_2 を用いた。 NiO 、 MnO_2 、 TiO_2 の D_{50} 粒径をそれぞれ $0.5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $0.7\mu\text{m}$ とし、 $[\text{Li}]/[\text{Ni}]/[\text{Mn}]/[\text{Ti}]=1/0.5/1.3/0.2$ の混合比で混合したことで、ならびに焼成温度を 720°C としたことを除いて、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と同様の手順で合成した。得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ は、比表面積が $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度が 2.18g/cc 、真密度が 4.45g/cc 、格子定数が 8.199\AA という粉体特性であった。

【0061】 $[\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4]$ の合成]

【0062】 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ の合成には、出発原料として Li_2CO_3 、 NiO 、 MnO_2 、 SiO を用いた。 NiO 、 MnO_2 、 T

LiO_2 の D_{50} 粒径をそれぞれ $0.5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ とし、 $[\text{Li}]/[\text{Ni}]/[\text{Mn}]/[\text{Si}]=1/0.5/1.45/0.05$ の混合比で混合したこと、ならびに焼成温度を 780°C としたことを除いて、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ と同様の手順で合成した。得られた $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ は、比表面積が $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度が 2.03g/cc 、真密度が 4.25g/cc 、格子定数が 8.172 オングストロームという粉体特性であった。

【0063】【比較評価例1】

【0064】上記のようにして用意した $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を正極活物質として用いた 18650 円筒電池（直径 18mm 、長さ 65mm ）を作製した。まず、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ および導電性付与剤を乾式混合し、バインダーであるPVDFを溶解させたN-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に均一に分散させスラリーを作製した。導電性付与剤としては平均粒径 $5\mu\text{m}$ のグラファイトを用いた。そのスラリーを厚さ $25\mu\text{m}$ のアルミ金属箔上に塗布後、NMPを蒸発させることにより正極シートとした。正極中の固形分比率は $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：導電性付与剤：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした。

【0065】一方、負極シートはグラファイト：PVDF=90：10（重量%）の比率となるように混合しNMPに分散させ、厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔上に塗布して作製した。

【0066】以上のように作製した正極および負極の電極シートを厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔膜セパレータを介し巻き上げて円筒電池とした。

【0067】電解液は 1M の LiPF_6 を支持塩とし、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶液（50：50/体積%）を溶媒とした。

【0068】【比較評価例2】

【0069】正極活物質を LiCoMnO_4 とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。

【0070】【実施例1a】

【0071】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：TiN：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiNは和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0072】【実施例1b】

【0073】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：TiC：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiCは和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0074】【実施例1c】

【0075】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：TiSi₂：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiSi₂は和光純薬製の1級品（ $2\sim 5\mu\text{m}$ ）を用いた。

【0076】【実施例2】

【0077】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：ZrN：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。ZrNは和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0078】【実施例3】

【0079】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：MoO₃：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。MoO₃は和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0080】【実施例4】

【0081】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：TiO：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。TiOは純正化学製を用いた。

【0082】【実施例5】

【0083】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：Ti₂O₃：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。Ti₂O₃はAldrich製（99.9%）を用いた。

【0084】【実施例6】

【0085】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：NbO：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。NbOはAldrich製（99.9%）を用いた。

【0086】【実施例7a】

【0087】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：RuO₂：PVDF=80：10：10（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。RuO₂は関東化学製（>99.9%）を用いた。

【0088】【実施例7b】

【0089】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ：RuO₂：TiN：PVDF=80：10：5：5（重量%）の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして 18650 円筒電池を作製した。RuO₂は関東化学製（>99.9%）を用いた。

【0090】【実施例8a】

【0091】正極中の固形分比率を LiCoMnO_4 ：

TiN:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0092】[実施例8b]

【0093】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:TiC:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。TiCは和光純薬工業製の1級品を用いた。

【0094】[実施例8c]

【0095】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:TiSi₂:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例1と同様にして18650円筒電池を作製した。TiSi₂は和光純薬製の1級品(2~5μm)を用いた。

【0096】[実施例9]

【0097】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:ZrN:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0098】[実施例10]

【0099】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:MoO₃:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0100】[実施例11]

【0101】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:TiO:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0102】[実施例12]

【0103】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:Ti₂O₃:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0104】[実施例13]

【0105】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:NbO:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0106】[実施例14a]

【0107】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:RuO₂:PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0108】[実施例14b]

【0109】正極中の固形分比率をLiCoMnO₄:RuO₂:TiN:PVDF=80:10:5:5(重量%)の混合比とした以外は比較評価例2と同様にして18650円筒電池を作製した。RuO₂は関東化学製

(>99.9%)を用いた。

【0110】<評価試験例1>比較評価例1および2ならびに実施例1~14で作製した18650円筒電池を用いて容量保存特性を評価した。

【0111】まず最初に各円筒電池は室温において充電および放電を1回ずつ行った。このときの充電電流および放電電流はともに200mAであり、この際の放電容量を初期容量とした。なお、放電側のカットオフ電位は全ての電池において3.0Vであるが、充電側のカットオフ電位は、正極活物質にLiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₄を用いた比較評価例1ならびに実施例1~7は4.9V、一方、正極活物質にLiCoMnO₄を用いた比較評価例2ならびに実施例8~14は5.0Vとした。その後、各電池を200mAで所定の電圧(比較評価例1ならびに実施例1~7は4.9V、比較評価例2ならびに実施例8~14は5.0V)まで充電し、さらに3時間の定電位充電後、50℃の恒温槽中で2週間放置した。放置後に室温で再度、200mAで放電操作を行い、その時の容量を維持容量とした。また、維持容量を測定後に、同じく200mAhで充電・放電操作をもう1度繰り返し、そのときの放電容量を回復容量とした。

【0112】表1に各円筒電池の50℃、2週間放置後の容量維持率(=100×[維持容量]/[初期容量])と容量回復率(=100×[回復容量]/[初期容量])を示す。

【0113】比較評価例1に対して、実施例1~7において容量維持率、容量回復率がともに改善していることが分かった。同じく比較評価例2に対して、実施例8~14で容量維持率ならびに容量回復率が向上していることが確認された。すなわち、正極活物質がLiNi_{0.8}Mn_{0.2}O₄あるいはLiCoMnO₄のどちらであるかに関わらず、正極中のグラファイトをTiNやZrNの窒化物、またはMoO₃、TiO、Ti₂O₃、NbO、RuO₂などの酸化物で置き換えることにより、50℃での容量保存特性を大幅に改善することが出来る。なお、TaNおよびHfNを用いて同様の試験を行った場合にも、TiNならびにZrNと同等の改善効果が得られた。

【0114】<評価試験例2>

【0115】続いて、同じく比較評価例1および2ならびに実施例1~14で作製した18650円筒電池を用いて、サイクル評価試験を行った。

【0116】サイクル評価試験は500mAで所定の電圧(比較評価例1および実施例1~7では4.9V、比較評価例2および実施例8~14では5.0V)まで充電し、その後、2時間の定電位充電を行い、500mAで3.0Vまで放電させる、という操作を繰り返すことによって行った。なお、試験は20℃ならびに50℃の温度で行った。

【0117】表2に各電池の[300サイクルめの放

電容量] / [5サイクルめの放電容量] (%)を示す。

【0118】正極活物質が $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 のどちらの場合でも、サイクルに伴う容量維持特性は改善されていることが分かる。特に、 20°C よりも 50°C における改善幅が顕著である。

【0119】[比較評価例3]

【0120】正極活物質を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ とした以外は比較評価例1と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0121】[比較評価例4]

【0122】電解液として0.5Mの LiPF_6 と0.5Mの $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ を溶解させたEC:DEC=50:50(体積%)を用いたこと以外は比較評価例3と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0123】[実施例15]

【0124】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$: TiN :PVDF=80:10:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例4と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0125】<評価試験例3>

【0126】比較評価例1、3、4ならびに実施例15で作製した18650円筒電池の容量保存特性を評価した。評価試験の条件は評価試験例1と同じとし、充電側のカットオフ電位は4.9V、放電側のカットオフ電位は3.0Vとした。

【0127】各電池の容量回復率を表3に示す。導電性付与剤が同じグラファイトと比較すると、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のMnサイトにTi置換を行った $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ の方が容量保存特性が良く、そのTi置換を行った5V級正極活物質 30 に対しても、TiNを導電性付与剤として用いることで容量保存特性が向上することが分かった。また支持塩 *

*も、 LiPF_6 の場合のみならずTiN添加が有効であることも示された。

【0128】[比較評価例5]

【0129】正極活物質を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$ とした以外は比較評価例1と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0130】[実施例16]

【0131】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$:グラファイト:Ti₂O₃:PVDF=80:5:5:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例5と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0132】[実施例17]

【0133】正極中の固形分比率を $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$:グラファイト:Ti₂O₃:PVDF=80:3:7:10(重量%)の混合比とした以外は比較評価例5と同様にして18650円筒電池を作製した。

【0134】<評価試験例4>

【0135】比較評価例5ならびに実施例16および17で作製した18650円筒電池を用いてサイクル評価試験を行った。評価条件は評価試験例2と同じとし、電極のカットオフ電位は4.9V、放電側のカットオフ電位は3.0Vとした。

【0136】図1に 50°C でのサイクル評価試験の結果を示す。正極中のグラファイトを全てTi₂O₃に置き換えなくともサイクル改善の効果は得られること、Si置換の5V級正極活物質を用いてもTi₂O₃添加は有効であることが分かった。

【0137】

[表1]

表1 評価試験例1

比較評価例	正極活物質	導電性付与剤	容量維持率(%)	容量回復率(%)
比較評価例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	グラファイト	49	64
実施例1a	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiN	92	94
実施例1b	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiC	85	88
実施例1c	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiSi ₂	83	85
実施例1d	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	ZnN	91	92
実施例1e	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	MoO ₃	85	87
実施例1f	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	TiO ₂	88	91
実施例1g	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	Ti ₂ O ₃	80	86
実施例1h	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	NbO	82	89
実施例1i	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	RuO ₂	83	94
実施例1j	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	RuO ₂ /TiN	92	94
比較評価例2	LiCoMnO_4	グラファイト	44	61
実施例2a	LiCoMnO_4	TiN	85	92
実施例2b	LiCoMnO_4	TiC	75	83
実施例2c	LiCoMnO_4	TiSi ₂	74	83
実施例2d	LiCoMnO_4	ZnN	83	91
実施例2e	LiCoMnO_4	MoO ₃	76	84
実施例2f	LiCoMnO_4	TiO ₂	77	86
実施例2g	LiCoMnO_4	Ti ₂ O ₃	77	84
実施例2h	LiCoMnO_4	NbO	82	89
実施例2i	LiCoMnO_4	RuO ₂	83	91
実施例2j	LiCoMnO_4	RuO ₂ /TiN	84	91

【0138】

50 [表2]

表2 評価試験例2

	正極活物質	導電性付与剤	C300/C5(%) @20℃	C300/C5(%) @50℃
比較評価例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	グラファイト	76	51
実施例1a	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	TiN	86	77
実施例2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	ZrN	84	74
実施例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	MoO_3	84	70
実施例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	TiO	86	73
実施例5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	Ti_2O_3	82	73
実施例6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	NbO	80	71
実施例7a	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	RuO_2	85	75
比較評価例2	LiCoMnO_4	グラファイト	74	39
実施例3a	LiCoMnO_4	TiN	82	74
実施例3	LiCoMnO_4	ZrN	80	71
実施例10	LiCoMnO_4	MoO_3	81	72
実施例11	LiCoMnO_4	TiO	80	71
実施例12	LiCoMnO_4	Ti_2O_3	80	73
実施例13	LiCoMnO_4	NbO	79	71
実施例14a	LiCoMnO_4	RuO_2	82	73

【0139】

* * 【表3】

表3 評価試験例3

	正極活物質	導電性付与剤	支持塩	容量回復率(%)
比較評価例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_4$	グラファイト	LiPF_6	64
比較評価例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$	グラファイト	LiPF_6	72
比較評価例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$	グラファイト	$\text{LiPF}_6 + \text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$	74
実施例5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$	TiN	$\text{LiPF}_6 + \text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$	96

【0140】

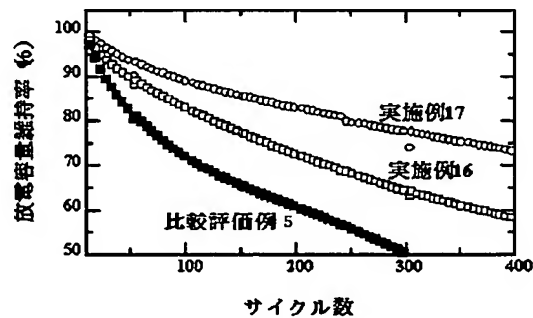
※特性が大きく改善される。

【発明の効果】本発明によれば、金属Li対極で4.5V以上の高電位状態でも、支持塩が解離して生じたアニオンが正極電極中に取り込まれることを抑制あるいは低減できるため、高温での容量保存特性ならびにサイクル※

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較評価例の18650円筒電池の50℃におけるサイクル特性を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AJ14 AK03 AL01
AL02 AL06 AL11 AL12 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 DJ08
DJ16 EJ03 EJ05 HJ02 HJ18
5H050 AA07 AA15 AA19 BA17 CA07
CA09 CB01 CB02 CB07 CB11
CB12 DA10 DA13 EA11 EA12
EA14 HA02 HA18